

WATER-BASE INK

Patent Number: JP10298467
Publication date: 1998-11-10
Inventor(s): AIDA KENJI; SAKUMA TADASHI; UENO TETSUYA; KAWABE KUNIYASU
Applicant(s):: KAO CORP
Requested Patent: ☐ JP10298467
Application Number: JP19970109908 19970425
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D11/00 ; B41J2/01
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-base ink which can give prints excellent in water resistance and improved in printing density, printing quality, especially color tone, saturation and lightness by using a suspension of a polymer containing an adsorbed mixed colorant comprising a non-fluorescent water-insoluble or difficultly water-soluble colorant and a fluorescent water-insoluble or a difficultly water-soluble colorant in a specified ratio.

SOLUTION: This ink comprises a suspension of a polymer containing an adsorbed mixed colorant comprising a non-fluorescent water-insoluble or difficultly water-soluble colorant (e.g. C.I. Solvent Red 18) and a fluorescent water-insoluble or difficultly water-soluble colorant (e.g. C.I. solvent Red 49) in a ratio of 5/1 to 1/10. The ink desirably contains an acid value of 3-100 KOHmg/g, and more desirably, it contains a suspension of a polymer being of a type of urethane, (meth)acrylic, epoxy, polyester, polyester amide or polyamide.

RECEIVED
NOV - 5 2001
TC 2800 MAIL ROOM

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298467

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願平9-109908

(22) 出願日

平成 9 年 (1997) 4 月 25 日

(71) 出願人

000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 14 番 10 号

(72) 発明者

會田 健二

栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2606 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者

佐久間 正

栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2606 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者

上野 哲也

和歌山県和歌山市湊 1334 花王株式会社研
究所内

(74) 代理人

弁理士 羽鳥 修 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系インク

(57) 【要約】

【課題】 印刷物の耐水性に優れ、印字濃度や印字品質が向上し、特に色調や彩度が向上した水系インクの提供。

【解決手段】 蛍光を有しない水不溶性若しくは水難溶性色材 (A) と、蛍光を有する水不溶性若しくは水難溶性色材 (B) とからなる混合色材を吸着させたポリマーのサスペンションを含有し、且つ、インク中での該色材 (A) と該色材 (B) との重量比 (A) / (B) が 5 / 1 ~ 1 / 10であることを特徴とする水系インク。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光を有しない水不溶性若しくは水難溶性色材（A）と、蛍光を有する水不溶性若しくは水難溶性色材（B）とからなる混合色材を吸着させたポリマーのサスペンションを含有し、且つ、インク中での該色材（A）と該色材（B）との重量比（A）／（B）が5／1～1／10であることを特徴とする水系インク。

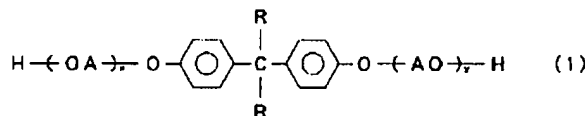
【請求項2】 上記ポリマーのJIS K 0070に基づく酸価が、3～100KOHmg／gである、請求

項1記載の水系インク。

【請求項3】 上記ポリマーが、ウレタン系、（メタ）アクリル系、エポキシ系、ポリエステル系、ポリエステルポリアミド系またはポリアミド系ポリマーの何れか一種以上である、請求項1又は2記載の水系インク。

【請求項4】 上記ポリマーが、下記式（1）で表されるジオール成分から誘導される単位をポリマー鎖中に含む、請求項1～3の何れかに記載の水系インク。

【化1】



（式中、Rは炭素数1～4のアルキルを示し、Aは炭素数2～4のアルキレン基を示し、x及びyは同一の又は異なる1以上の整数を示し、かつx+yの平均値は2～10である。）

【請求項5】 上記ポリマーがポリエステル系ポリマーであり、該ポリエステル系ポリマーが、上記式（1）で表されるジオール成分と、多価カルボン酸誘導体とを共縮重合して得られたものである、請求項4に記載の水系インク。

【請求項6】 請求項1～5の何れかに記載の水系インクを用いることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、印刷物の耐水性に優れ、印字濃度や印字品質が向上し、特に色調や彩度が向上した水系インクに関するものであり、インクジェット記録用インクとして特に有用な水系インクに関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】印字用や筆記具用のインクにおいては、その製造や取扱性の簡便の点から水系インクが用いられる場合が多い。例えば、近年のコンピュータの発達、普及によりプリンタ装置も普及しており、そのようなプリンタ装置にも水系インクが盛んに用いられている。

【0003】代表的なプリンタ装置の一つであるインクジェットプリンタに使用されるインクには、ノズルがインクで目詰まりするのを防止するために、通常水に溶解する水溶性染料が用いられる。水溶性染料を用いることにより、ノズルは目詰まりしにくくなるが、反面、印刷物の耐水性に劣るという問題があった。従って、印刷物の耐水性を向上させるためには、インクの組成が重要となる。

【0004】インクジェット記録用インクの耐水性を向上させるために、（A）インクとして顔料を用いたり（特開平4-28776号公報、同4-189876号公報、同4-359071号公報、同4-359072

号公報等）、（B）非水系液媒体を用いたり（特開平4-261478号公報）、（C）耐水性に優れた染料を用いたり（米国特許第4963189号）、又（D）染料によって染色された乳化重合又は分散重合粒子を用いるもの（特開平3-250069号公報、同6-340835号公報、同7-150098号公報）等が提案されている。

【0005】しかしながら、（A）インクとして顔料を用いると印刷物の彩度の低下を招くという問題やノズル内での目詰まりといった問題が生ずるおそれがあり、また、顔料は分散安定性が悪く沈降し易いため、インクとしたときの保存安定性に問題があった。又、（D）染色された重合粒子を用いた場合には、高濃度に染色することが難しく、たとえ高濃度染色しても、長時間放置すると染料が析出したりして、粒子安定性が悪かった。その他（B）及び（C）の提案でも印刷物の耐水性及び印字濃度等の要求特性を全て十分に満足しているインクは未だ得られていない。

【0006】従って、本発明の目的は、印刷物の耐水性に優れ、印字濃度や印字品質が向上し、特に色調や彩度・明度の向上した水系インクを提供することにある。

【0007】更に本発明の目的は、インクジェット記録用インクとして特に有用な水系インクを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく本発明者は鋭意検討したところ、蛍光を有しない色材と蛍光を有する色材とが特定の量比で配合されてなる混合色材をポリマーに吸着させた水系サスペンションを含有するインクが、印刷物の耐水性を向上させ、その上、印字濃度や印字品質、特に色調や彩度を向上させることを知見した。

【0009】本発明は、上記知見に基づきなされたものであり、蛍光を有しない水不溶性若しくは水難溶性色材

(A)と、蛍光を有する水不溶性若しくは水難溶性色材(B)とからなる混合色材を吸着させたポリマーのサスペンションを含有し、且つ、インク中での該色材(A)と該色材(B)との重量比(A)/(B)が5/1~1/10であることを特徴とする水系インクを提供することにより、上記目的を達成したものである。

【0010】また本発明は、上記水系インクを用いることを特徴とするインクジェット記録用インクを提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の水系インクは、色材として、蛍光を有しない水不溶性若しくは水難溶性色材

(A)と、蛍光を有する水不溶性若しくは水難溶性色材(B)とが後述する特定の量比で配合された混合色材を用い、該混合色材を吸着させたポリマーの水系サスペンションを含有することを特徴とするものである。即ち、本発明の水系インクにおいては、上記混合色材は、少なくともその一部が上記ポリマーによって形成されるミセル(粒子)に吸着されているか、或いはそのミセル中に封入されている。即ち、本明細書において「色材を吸着させた」とは、色材の少なくとも一部が上記ポリマーによって形成されるミセルに吸着されているか、或いはそのミセル中に封入されていることをいう。そして、本発明の水系インクは、上記混合色材を吸着させた上記ポリマーのミセル(粒子)が水中にサスペンションとして存在し、更に必要に応じて各種添加剤が該サスペンション中に配合されてなるものである。

【0012】上記ポリマーは、JIS K 0070に基づく酸価が3~100KOHmg/gであることが好ましい。上記酸価が3KOHmg/gに満たないと、上記混合色材を安定に吸着させたサスペンションが得られない場合があり、100KOHmg/gを超えると、インクの耐水性が劣る場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。上記酸価は、サスペンション形成性及び安定性の向上の点から、好ましくは3~70KOHmg/gであり、更に好ましくは10~60KOHmg/gであり、一層好ましくは20~50KOHmg/gで

あり、更に一層好ましくは25~50KOHmg/gである。

【0013】また、上記ポリマーは、DSC(示差走査熱計量)により測定されるTg(ガラス転移点)がインクジェット方式が圧電素子を用いた方式では20℃以上、インクジェット方式が熱エネルギーを用いた方式では30℃以上であることが好ましく、特に圧電、熱エネルギーの両方式にかかわらず、40℃以上150℃以下であることがより好ましく、更に好ましくは50~150℃である。Tgが上記範囲内にあると、本発明の水系インクを例えばインクジェットプリンタで用いた場合に、上記ポリマーがプリンタのノズル内で固化することによるノズルの詰まりや、印刷された紙を重ね置きした場合のインクの紙写り等の不都合を生じることがない。

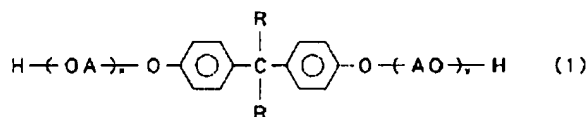
【0014】また、上記ポリマーは、その数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレン換算する)が500~100000、特に1000~10000であることが、印刷後のインクの耐水性や定着性及びサスペンションの形成性、並びに特に本発明の水系インクをインクジェットプリンタで用いた場合のプリンタヘッドへの焦げ付き防止の点から望ましい。

【0015】本発明の水系インクに用いられる上記ポリマーとしては、上記混合色材を吸着し得るものであればその種類に特に制限はない。特に、上記混合色材の吸着性の点から、サスペンション形成性が高いウレタン系ポリマー、(メタ)アクリル酸又はその誘導体のポリマー又はコポリマー等の(メタ)アクリル系ポリマー、紙への定着性が良好なエポキシ系ポリマー、ポリエステル等のポリエステル系ポリマー、ポリエステルポリアミド系ポリマーまたはポリアミド系ポリマーの何れか一種以上のポリマーが好ましく用いられる。

【0016】上記ポリマーは、ポリマーの熱特性の制御の点から、下記式(1)で表されるジオール成分から誘導される単位をポリマー鎖中に含むことが好ましい。

【0017】

【化2】



(式中、Rは炭素数1~4のアルキルを示し、Aは炭素数2~4のアルキレン基を示し、x及びyは同一の又は異なる1以上の整数を示し、かつx+yの平均値は2~10である。)

【0018】特に、紙への定着性の点から、上記ポリマーとして、ビスフェノール誘導体をポリマー鎖中に含むポリエステル系ポリマーを用いることが好ましい。以下、斯かるポリエステル系ポリマーについて説明する。

【0019】上記ポリエステル系ポリマーとしては、特に制限されないが、例えば上記式(1)で表されるジオ

ール成分〔以下、(a)成分という〕と、多価カルボン酸誘導体〔以下、(b)成分という〕とを共縮重合して得られたものを用いることが好ましい〔以下、このポリエステル系ポリマーを、ポリエステル(A)という〕。尚、本明細書において「多価カルボン酸誘導体」とは、多価カルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエ

ステルをいう。

【0020】上記(a)成分である上記式(1)で表されるジオール成分について説明すると、該ジオール成分は特に制限されるものではないが、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、好ましくはビスフェノールAのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物であり、具体的には、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等を好ましく用いることができる。

【0021】更に、共縮重合により上記ポリエステルを得るに際しては、上記式(1)で表されるジオール成分とその他のアルコール成分とを併用することができる。この場合、上記式(1)で表されるジオール成分の割合は、使用される全アルコール中、好ましくは40~100モル%である。その他の上記アルコール成分としては、例えば、脂肪族ジオールや三価以上のアルコール類が挙げられる。この場合、脂肪族ジオールの割合は、使用される全アルコール中、好ましくは20モル%未満であり、三価以上のアルコール類の割合は、使用される全アルコール中、好ましくは60モル%未満である。上記脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-アロピレングリコール、1,3-アロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジアロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。上記三価以上のアルコール類としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及び1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0022】次に、上記(b)成分である多価カルボン酸誘導体としては特に制限されるものではなく、多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれ一種以上が用いられる。

【0023】上記多価カルボン酸としては、二価のカル

ボン酸及び三価以上のカルボン酸が用いられる。上記二価のカルボン酸としては、特に制限されるものではないが、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、ダイマー酸、イソオクチルコハク酸等が好ましく用いられる。一方、三価以上のカルボン酸としては、特に制限されるものではないが、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、エンボール三量体酸等が好ましく用いられる。また、これら多価カルボン酸の低級アルキルエステルとしては、好ましくは炭素数1~4のアルキルエステルが用いられる。就中、上記多価カルボン酸として、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、ダイマー酸等の二価のカルボン酸、又は1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、無水トリメリット酸を用いることが好ましい。

【0024】上記ポリエステル(A)中における、上記(a)成分と上記(b)成分とのモル比は、該ポリエステル(A)の酸価、数平均分子量及びT_g等の値によるが、JIS K 0070に基づく酸価が好ましくは3~100KOHmg/gとなる範囲内で、上記成分を自由に組み合わせて選択してよい。成分比の例としては、上記(b)成分は、上記(a)成分1モルに対して0.01~1.4モルであることが好ましく、0.1~1.2モルであることが更に好ましい。

【0025】また、上記ポリエステル系ポリマーとして、上記式(1)で表されるジオール成分〔即ち、上記(a)成分〕と、ダイマー酸〔以下、(b)'成分という〕と、ダイマー酸以外の多価カルボン酸誘導体〔以下、(b)''成分という〕とを共縮重合して得られたものを用いることも好ましい〔以下、このポリエステル系ポリマーを、ポリエステル(B)という〕。

【0026】上記ポリエステル(B)において用いられる上記(a)成分としては、上記ポリエステル(A)において用いられるものと同様のものが挙げられる。また、上記(b)'成分である、上記ダイマー酸について説明すると、本明細書において「ダイマー酸」とは不飽和脂肪酸の2分子の重合反応により合成される物質をい

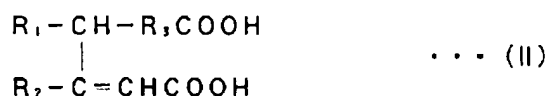
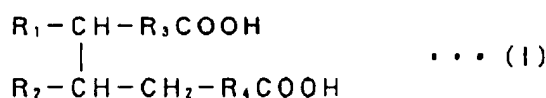
う。上記ダイマー酸としては、例えば、下記式(Ⅰ)及び(Ⅱ)で表される非環式ダイマー酸、下記式(Ⅲ)、(Ⅳ)及び(Ⅴ)で表される単環式ダイマー酸、並びに下記式(Ⅵ)及び(Ⅶ)で表される二環式ダイマー酸を用いることができる。上記ポリエステルにおける共縮重合成分として上記ダイマー酸を用いることにより、サスペンションの形成性及び安定性が向上すると共に、上記混合色材の吸着量が向上する。上記ダイマー酸は、それぞれ単独で用いてもよく、又は二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、上記ダイマー酸としては、市販品も使用することができる。そのような市販品

は、一般的に、下記式(Ⅰ)及び(Ⅱ)で表される非環式ダイマー酸、下記式(Ⅲ)、(Ⅳ)及び(Ⅴ)で表される単環式ダイマー酸、並びに下記式(Ⅵ)及び(Ⅶ)で表される二環式ダイマー酸の複合混合物からなり、例えば、ユニオンキャップ製のユニダイム22(商品名、非環式リッチタイプ)や、播磨化成製のハリダイマー250K(商品名、単環・二環式リッチタイプ)等を挙げることができる。

【0027】

【化3】

非環式ダイマー酸

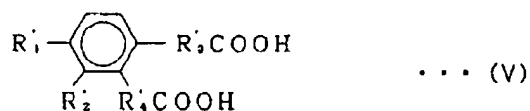
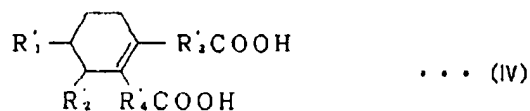
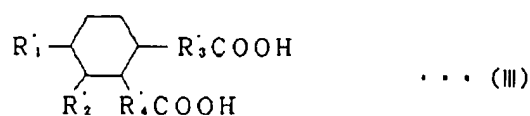


(式中、 R_1 及び R_2 は同一の又は異なるアルキル基を示し、 R_3 及び R_4 は同一の又は異なるアルキレン基を示し、 $R_1 \sim R_4$ における炭素原子数の総和は31である。)

【0028】

【化4】

単環式ダイマー酸

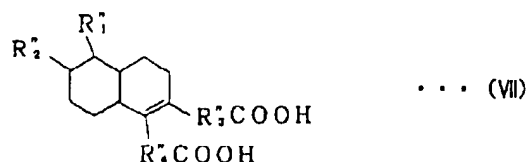
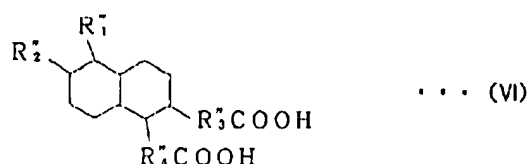


(式中、 R_1 及び R_2 は同一の又は異なるアルキル基を示し、 R_3 及び R_4 は同一の又は異なるアルキレン基を示し、 $R_1 \sim R_4$ における炭素原子数の総和は30である。)

【0029】

【化5】

二環式ダイマー酸



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は同一の又は異なるアルキル基を示し、 R_4 及び R_5 は同一の又は異なるアルキレン基を示し、 $R_1 \sim R_5$ における炭素原子数の総和は24である。)

【0030】上記ダイマー酸のうち、主成分として非環式ダイマー酸を用いることが、サスペンションの形成性及び安定性向上の点から好ましく、特に式(1)で表されるダイマー酸を用いることが好ましい。

【0031】また、上記ポリエステル(B)において用いられる上記(b)成分としては、上記ポリエステル(A)において用いられる上記(b)成分として例示したもののうちから、ダイマー酸を除いたものを用いることができる。

【0032】上記ポリエステル(B)中における、上記(a)成分と上記(b)'成分と上記(b)成分とのモル比は、該ポリエステル(B)の酸価、数平均分子量及びTg等の値にもよるが、Tgが20℃以上となる範囲内で上記成分を自由に組み合わせて選択してよい。特に成分比の好ましい例としては、上記(b)'成分は、上記(a)成分1モルに対して、0.001~0.7モルであることが好ましく、0.01~0.5モルであることが更に好ましい。一方、上記(b)成分は、上記(a)成分1モルに対して、0.3~1.2モルであることが好ましく、0.5~1.1モルであることが更に好ましい。

【0033】また、上記ポリエステル系ポリマーとして、上記式(1)で表されるジオール成分〔即ち、上記(a)成分〕と、ダイマー酸〔即ち、上記(b)'成分〕と、無水トリメリット酸〔以下、(b)*成分という〕と、これらの酸〔(b)'及び(b)*成分〕以外の多価カルボン酸誘導体〔以下、(b)**成分という〕とを共縮重合して得られたものを用いることも好ましい〔以下、このポリエステル系ポリマーを、ポリエステル(C)という〕。

【0034】上記ポリエステル(C)において用いられる上記(a)成分としては、上記ポリエステル(A)において用いられるものと同様のものが挙げられる。ま

た、上記(b)'成分としては、上記ポリエステル(B)において用いられるものと同様のものが挙げられる。また、上記ポリエステルにおける共縮重合成分として上記(b)*成分である無水トリメリット酸を用いることにより、サスペンションの形成性及び安定性が向上すると共に、上記混合色材の吸着量が向上する。

【0035】また、上記ポリエステル(C)において用いられる上記(b)**成分としては、上記ポリエステル(A)において用いられる上記(b)成分として例示したもののうちから、ダイマー酸及び無水トリメリット酸を除いたものを用いることができる。

【0036】上記ポリエステル(C)中における、上記(a)成分と上記(b)'成分と上記(b)*成分と上記(b)**成分とのモル比は、該ポリエステル(C)の酸価、数平均分子量及びTg等の値にもよるが、Tgが好ましくは20℃以上となる範囲内で上記成分を自由に組み合わせて選択してよい。特に成分比の好ましい例としては、上記(b)'成分は、上記(a)成分1モルに対して、0.001~0.7モルであることが好ましく、0.01~0.5モルであることが更に好ましい。また、上記(b)*成分は、上記(a)成分1モルに対して、0.05~0.7モルであることが好ましく、0.1~0.5モルであることが更に好ましい。また、上記(b)**成分は、上記(a)成分1モルに対して、0.3~1.2モルであることが好ましく、0.5~1.1モルであることが更に好ましい。

【0037】上記ポリエステルにおいては、例えば共縮重合の際における各共縮重合成分〔上記成分(a)、(b)、(b)'、(b)''、(b)*及び(b)**〕の添加比率を変えたり、カルボン酸エステルを用いたり、一価のアルコールで酸を封鎖したりすることによって上記酸価、Tg、及び数平均分子量等を調整することができる。また、上記共縮重合の方法に特に制限は無

く、公知の方法が用いられる。

【0038】本発明の水系インクにおいては、上記ポリマーは、該インク中に1〜50重量%配合されることが好ましく、2〜30重量%配合されることが更に好ましい。上記ポリマーの配合量が1重量%に満たないと、印字濃度が不十分であり、50重量%を超えると、サスペンションのインクとしての保存安定性が低下したり、特にインクジェットプリンタで用いるときにノズル先端部でのインク蒸発に伴うインクの増粘やサスペンションの凝集が起こることによってプリンタヘッドの目詰まりが起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0039】次に、上記ポリマーのミセル（粒子）に吸着される上記混合色材について説明する。該混合色材は、蛍光を有しない水不溶性若しくは水難溶性色材（A）と、蛍光を有する水不溶性若しくは水難溶性色材（B）とからなる。本明細書において、「蛍光を有しない水不溶性若しくは水難溶性色材」とは、水不溶性若しくは水難溶性であり且つ通常のインクの色材として一般的に用いられている、蛍光を有しない色材全般を意味し、水不溶性若しくは水難溶性色材のうち、蛍光を有する色材以外の色材をすべて包含する。本発明の水系インク中における上記色材（A）と上記色材（B）との重量比（A）／（B）は5／1〜1／10であり、好ましくは4／1〜1／9であり、更に好ましくは2／1〜1／9であり、一層好ましくは1／2〜1／6である。上記色材（A）および上記色材（B）を上記の重量比で以てインクに配合することにより、インクの明度が向上し、色調が改善され、その結果、印字濃度および印字品質が向上する。

【0040】上記色材（A）及び上記色材（B）としては、水不溶性若しくは水難溶性色材であって、それぞれ蛍光を有しないか又は蛍光を有し、上記ポリマーに吸着し得る色材であれば特に制限無く用いることができ、例えば、油性染料および分散染料等の染料や顔料等を挙げることができる。特に、良好な吸着性の観点から、それぞれ油性染料や分散染料を用いることが好ましい。

【0041】上記色材（A）として用いられる分散染料としては、以下に限定されるものではないが、好ましい具体例としては、C. I. ディスパーズ・イエロー5、42、54、64、79、83、93、99、100、119、122、126、160、184；1、186、198、199、201、204、224及び237；C. I. ディスパーズ・オレンジ13、29、31；1、33、49、54、55、66、73、118、119及び163；C. I. ディスパーズ・レッド54、72、73、86、88、91、92、93、111、126、127、134、135、143、145、152、153、154、159、164、167；1、177、181、204、206、207、2

21、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、356及び362；C. I. ディスパーズ・バイオレッド31、33；C. I. ディスパーズ・ブルー36、56、60、73、87、113、128、143、148、154、158、165、165；1、165；2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365及び368；並びにC. I. ディスパーズ・グリーン6；1及び9等が挙げられる。また、上記色材（B）として用いられる分散染料としては、以下に限定されるものではないが、好ましい具体例としては、C. I. ディスパーズ・イエロー82、124、C. I. ディスパーズ・レッド60等が挙げられる。

【0042】一方、上記色材（A）として用いられる油性染料としては、以下に限定されるものではないが、好ましい具体例としては、C. I. ソルベント・ブラック3、7、27、29及び34；C. I. ソルベント・イエロー14、16、19、21、25、29、30、56、82、93及び162；C. I. ソルベント・レッド1、3、8、18、19、24、27、51、72、73、83、109、112、117、122、132、138及び218；C. I. ソルベント・バイオレット3；C. I. ソルベント・ブルー2、11、25、35、38、63、67、70、95及び117；C. I. ソルベント・グリーン3及び7；並びにC. I. ソルベント・オレンジ2等が挙げられる。また、上記色材（B）として用いられる油性染料としては、以下に限定されるものではないが、好ましい具体例としては、C. I. ソルベント・イエロー44、82、116、C. I. ソルベント・レッド43、44、45、49、60等が挙げられる。

【0043】上記色材（A）及び上記色材（B）として用いられる染料は、後述する転相乳化によって、上記ポリマー、特に上述のポリエステル系ポリマー等に効率的に吸着される観点から、溶剤、例えば、ケトン系溶剤に20g／l以上溶解することが好ましく、40g／l以上がより好ましく、50g／l以上が更に好ましく、60g／l以上が一層好ましく、100〜600g／l溶解することが更に一層好ましい。

【0044】一方、上記色材（A）として用いられる顔料としては、上記ポリマーによって吸着され得る顔料であれば、従来公知の蛍光を有しない有機及び無機顔料がすべて使用できる。例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロ

ソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系、カーボンブラック系等の無機顔料が挙げられる。また、カラーインデックスに記載されていない顔料であっても水相に分散可能なら、いずれも使用できる。更に、上記顔料を界面活性剤や高分子分散剤等で表面処理したものや、グラフトカーボン等も勿論使用可能である。上記顔料のうち、特に、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、アントラキノン顔料、カーボンブラック系顔料を用いることが好ましい。

【0045】本発明においては、上記色材(A)及び上記色材(B)をそれぞれ二種以上組み合わせて用いてもよい。また、該色材(A)及び該色材(B)においては、同種の染料を用いてもよく〔例えば、色材(A)及び(B)共に分散染料同士〕、或いは異種の染料を用いてもよい〔例えば、色材(A)及び(B)の一方が分散染料で他方が油性染料〕。また、該色材(A)及び該色材(B)の何れか一方に染料を用い、他方に顔料を用いてもよい。また、該色材(A)及び該色材(B)として染料及び顔料を組み合わせて用いてもよい。染料及び顔料を組み合わせて用いる場合には、染料と顔料との混合比(重量)は、前者：後者＝10：90～90：10の範囲で自由に選択して良い。尚、本明細書において、「分散染料」とは、水に不溶または難溶であって、コロイドに近い水分散状態で溶解している染料をいい、「油性染料」とは、水溶性がなく、鉱油、油脂などに可溶の染料をいい、「顔料」とは、水及び有機溶媒に不溶ないし難溶のものをいう(化学大辞典、共立出版株式会社編)。また、本発明においては、上記色材(A)及び上記色材(B)として、上述の好ましい色材と共に、本発明の効果を損なわない範囲で、直接染料、酸性染料及び塩基性染料を用いることもできる。

【0046】本発明の水系インクにおける上記混合色材の配合量〔即ち、上記色材(A)及び上記色材(B)の配合量の総和〕は、該色材(A)と該色材(B)との重

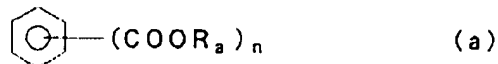
量比(A)/(B)が上記範囲内となることを条件として、1～30重量%であることが好ましく、1.5～25重量%であることが更に好ましい。上記混合色材の配合量が1重量%に満たないと印字濃度が不十分であり、30重量%を超えて使用しても印字濃度の大幅な向上が図れず、また、サスペンションの粒子径の経時安定性が低下し、平均粒子径増大の傾向があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0047】上記混合色材を吸着させたポリマーのサスペンションの平均粒子径は、0.5～500nmであることが好ましい。上記平均粒子径が0.5nmに満たないとインクの滲みが発生する場合があります。500nmを超えるとサスペンション自身の分散安定性が低下するおそれがあるので上記範囲内とすることが好ましい。上記平均粒子径は、サスペンション形成性及び安定性の点から0.5～300nmであることが好ましく、更に好ましくは、1～200nmであり、一層好ましくは10～100nmである。上記平均粒子径は、例えば、後述する転相乳化の条件を変えること等によって調整することができる。尚、上記ポリマーのサスペンションの平均粒子径は、COULTER Model N4SD(商品名)を用いた測定や、電子顕微鏡(TEM、SEM)観察によって求めることができる。

【0048】本発明の水系インクは、下記式(a)で表されるベンゼンカルボン酸エステル化合物を含有することが、印字濃度および印字品質の一層の向上の点から好ましい。この理由は定かでないが、上記ベンゼンカルボン酸エステル化合物は、上記混合色材との相溶性があるので、上記ポリマーのサスペンションに吸着された該混合色材と相溶することによって、該混合色材の結晶化を防止し、且つ、該混合色材の吸着量を向上させる。その結果、印字濃度および印字品質が一層向上する。

【0049】

【化6】



(式中、R_aは同一の又は異なる炭素数6～15の炭化水素基を示し、nは2～4の数を示す。)

【0050】上記式(a)において、R_aは炭素数6～15、好ましくは炭素数8～13の炭化水素基であり、nは2～4の数である。上記R_aで表される炭化水素基としては、例えば、2-エチルヘキシル、イソノニル、ノルマルオクチル、ノルマルデシル、イソデシル、ノルマルウンデシル、ノルマルドデシル、トリデシル等のアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ここで、上記ベンゼンカルボン酸エステル化合物としては、n=2のときには、ベンゼンジカルボン酸ジアルキル等が好ましく用いられ、n=3のときには、

ベンゼントリカルボン酸トリアルキル等が好ましく用いられ、n=4のときには、ベンゼンテトラカルボン酸テトラアルキル等が好ましく用いられる。

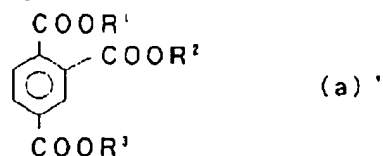
【0051】上記ベンゼンジカルボン酸ジアルキル(n=2)としては、例えば、フタル酸ジアルキル、イソフタル酸ジアルキル、テレフタル酸ジアルキルが挙げられ、特に、フタル酸ジアルキルが好ましい。上記ベンゼンジカルボン酸ジアルキルの使用に際しては、これらの化合物の一種又は二種以上を用いることができる。また、上記ベンゼンジカルボン酸ジアルキルとしては、特

に上記混合色材との相溶性の点で、上記式(a)における2つのR_aが両方とも2-エチルヘキシル基である化合物、即ちベンゼンジカルボン酸-ジ-2-エチルヘキシル、とりわけフタル酸-ジ-2-エチルヘキシルが好ましい。また、上記ベンゼンジカルボン酸ジアルキルとしては、市販品も使用することができ、例えば、花王(株)製のビニサイザ-80、ビニサイザ-90、ビニサイザ-S5、ビニサイザ-105、ビニサイザ-124、ビニサイザ-20(商品名)等を挙げることができる。

【0052】また、上記ベンゼントリカルボン酸トリアルキル(n=3)としては、例えば、トリメリット酸トリアルキル、ヘミメリット酸トリアルキル、トリメシン酸トリアルキルが挙げられ、特に、下記式(a)'で表されるトリメリット酸トリアルキルが好ましい。

【0053】

【化7】



(式中、R¹、R²、R³は、同一の又は異なる炭素数6~15の炭化水素基を示す。)

【0054】上記式(a)'で表されるトリメリット酸トリアルキルにおけるR¹、R²及びR³は、同一の又は異なる炭素数6~15、好ましくは炭素数8~13の炭化水素基であり、これらの具体例としては、上述した式(a)のR_aの例と同じものが挙げられる。上記ベンゼントリカルボン酸トリアルキルの使用に際しては、これらの化合物の一種又は二種以上を用いることができる。また、上記ベンゼントリカルボン酸トリアルキルとしては、特に上記混合色材との相溶性の点で、上記式(a)における3つのR_aが何れも2-エチルヘキシル基である化合物、即ちベンゼントリカルボン酸-トリ-2-エチルヘキシル、とりわけトリメリット酸-トリ-2-エチルヘキシルが好ましい。また、上記ベンゼントリカルボン酸トリアルキルとしては、市販品も使用することができ、例えば、花王(株)製のT-08、T-09、T-10、N-08、NSK(商品名)等を挙げることができる。

【0055】また、上記ベンゼンテトラカルボン酸テトラアルキル(n=4)としては、例えば、ピロメリット酸テトラアルキル、ブレニット酸テトラアルキル、メロファン酸テトラアルキルが挙げられ、特に、ピロメリット酸テトラアルキルが好ましい。上記ベンゼンテトラカルボン酸テトラアルキルの使用に際しては、これらの化合物の一種又は二種以上を用いることができる。また、上記ベンゼンテトラカルボン酸テトラアルキルとしては、

特に上記色材との相溶性の点で、前記式(1)における4つのR_aが何れも2-エチルヘキシル基又はノルマルオクチル基である化合物、即ちベンゼンテトラカルボン酸-テトラ-2-エチルヘキシル又はベンゼンテトラカルボン酸-テトラ-ノルマルオクチル、とりわけピロメリット酸-テトラ-2-エチルヘキシル又はピロメリット酸-テトラ-ノルマルオクチルが好ましい。また、上記ベンゼンテトラカルボン酸テトラアルキルとしては、市販品も使用することができ、例えば、花王(株)製のP-08、PN-08(商品名)等を挙げることができる。

【0056】また、上記ベンゼンカルボン酸エステル化合物は、n=2のもの、n=3のもの及びn=4のものうち、それぞれ1種単独で使用することもでき、また二種又は三種を組み合わせて使用することもできる。二種又は三種を組み合わせて使用する場合、それらの使用比率は、上記色材との相溶性が最適化されるような範囲内で適宜調整される。

【0057】本発明の水系インクにおいては、上記ベンゼンカルボン酸エステル化合物は、該インク中に0.05~20重量%配合されることが好ましく、0.1~10重量%配合されることが更に好ましい。上記ベンゼンカルボン酸エステル化合物の配合量が0.05重量%に満たないと、上記混合色材を高濃度で安定に吸着させることができない場合があり、20重量%を超えると、サスペンションの安定性の低下及びサスペンションの粒子径が増大する場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0058】本発明の水系インクは、水(望ましくはイオン交換水)を媒体とし、上記混合色材を吸着させたポリマーのサスペンションからなり、必要に応じて該サスペンションに従来公知の各種添加剤、例えば多価アルコール類のような湿潤剤、分散剤、シリコン系等の消泡剤、カチオン、アニオンあるいはノニオン系の各種界面活性剤等の表面張力調整剤、クロロメチルフェノール系等の防微剤及び/又はEDTA等のキレート剤、亜硫酸塩等の酸素吸収剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒドロキシベンゾエート系、サルシレート系及びシアノアクリレート系等の紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール及びヒンダードアミン等の光安定剤等が配合されていてもよい。

【0059】ここで、上記湿潤剤としては、特に制限されるものではないが、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びポリエチレングリコール等のグリコール類；グリセリン；ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルカルビト

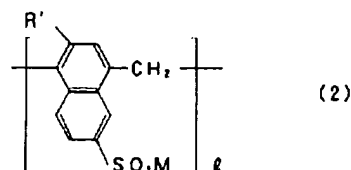
ール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのエーテル類、アセテート類；チオジグリコール；N-メチル-2-ピロリドン；1,3-ジメチルイミダゾリジノン；トリエタノールアミン；ホルムアミド；ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物類、グリシン、メチルグリシン、ロイシン、プロリン、ε-アミノ-n-カプロン酸、アラニン、フェニルアラニン等のアミノ酸類、ジメチルスルホキシドの一種又は二種以上を使用することができる。これらの湿潤剤の配合量に特に制限はないが、本発明の水系インク中に好ましくは0.1~50重量%配合することができ、更に好ましくは0.1~30重量%配合することができる。

【0060】また、上記分散剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、アニオン界面活性剤として、高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物塩、スルホ琥珀酸エステル塩、ナフテン酸塩等、カチオン界面活性剤として、脂肪族アミン塩、第4級アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスフォニウム塩等、両性界面活性剤として、ベタイン型化合物等、ノニオン界面活性剤として、ポリオキシエチレン化合物の脂肪酸エステル型、ポリエチレンオキシサイド縮合型等が挙げられ、使用に際しては、これらの一種又は二種以上を用いることができる。また、高分子分散剤として、ゼラチン、カゼイン等のタンパク質、アラビアゴム等の天然ゴム、サポニン等のグルコキシド、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、リグニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-マレイン酸共重合体塩、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体塩、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリリン酸等の陰イオン性高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等の非イオン性高分子等が挙げられ、使用に際しては、これらの一種又は二種以上を用いることができる。就中、下記式(2)で表されるβ-ナフタリンスルホン酸ホルマリン

縮合物塩を含むことが、サスペンションの平均粒子径を小さくし、サスペンションの分散安定性を向上し得る点から特に好ましい。

【0061】

【化8】



(式中、R'は水素原子、炭素数1~10の炭化水素基又は水酸基を示し、Mは一価のカチオンを示し、nは1~1000の整数を示す。)

【0062】上記式(2)において、R'としては好ましくは水素原子又はメチル基が用いられる。Mとしては好ましくはナトリウム又はカリウム等のアルカリ金属のイオンが用いられる。また、nは好ましくは100~800である。上記式(2)で表される化合物は、そのHLB値が5~15であることが、分散剤としての効果が発現し、サスペンションの平均粒子径の増大抑制効果がある点から好ましい。

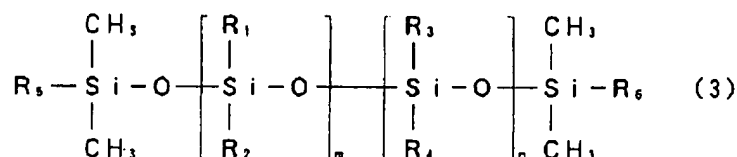
【0063】上記式(2)で表される化合物としては市販品も使用することができる。そのような市販品としては、例えば花王(株)製の分散剤デモールSNB、MS、N、SSL、ST、P、C(商品名)が挙げられる。

【0064】上記分散剤の配合量に特に制限はないが、本発明の水系インク中に、通常0.01~10重量%配合される。該分散剤の配合量が0.01重量%に満たないとサスペンションの小粒子径化が困難であり、10重量%を超えるとサスペンションの平均粒子径が増大したりサスペンション安定性が低下し、ゲル化するおそれがあるので、上記範囲内とすることが望ましい。好ましくは、上記分散剤の配合量は、本発明の水系インク中に、0.05~5重量%、更に0.1~1重量%である。

【0065】上記消泡剤としては、特に制限されないが、下記式(3)で表される化合物、就中、下記式(4)で表わされる化合物を用いることが、インク調製の際における泡の発生の抑制及びインクの表面張力の調整の点から特に好ましい。

【0066】

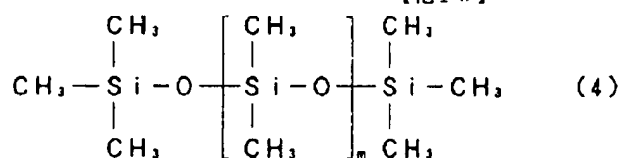
【化9】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一の又は異なる $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基又はアリール基を示し、 R_5 及び R_6 は同一の又は異なる $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、アリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基又はエポキシ基を示し、 m 及び n は同一の又は異なる $0 \sim 1000$ 、好ましくは $1 \sim 1000$ の整数を示す。)

【0067】

【化10】



(式中、 m は $0 \sim 1000$ 、好ましくは $1 \sim 1000$ の整数を示す。)

【0068】上記式(3)において R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は好ましくは同一の又は異なる $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ の低級アルキル基又はフェニル基であり、 m 及び n は、好ましくは $10 \sim 100$ の整数であり、 R_5 及び R_6 は好ましくは同一の又は異なる $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ の低級アルキル基又はフェニル基である。

【0069】上記式(3)又は(4)で表される化合物としては市販品も使用することができる。そのような市販品としては、例えば信越シリコン社製のKF96、66、69、KS68、604、607A、602、603、KM73、73A、73E、72、72A、72C、72F、82F、70、71、75、80、83A、85、89、90、68-1F、68-2F(商品名)等が挙げられる。

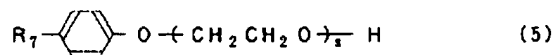
【0070】上記式(3)又は(4)で表される化合物の配合量に特に制限はないが、本発明の水系インク中に、 $0.001 \sim 2$ 重量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が 0.001 重量%に満たないとインク調製時に泡が発生し易く、又、インク内での小泡が除

去が難しく、2重量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内でハジキが発生し印字品質の低下が起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。更に好ましくは、上記式(3)又は(4)で表される化合物の配合量は、本発明の水系インク中に、 $0.005 \sim 0.5$ 重量%である。

【0071】また、上記表面張力調整剤としては、上述のシリコン系消泡剤や、カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤を使用することができる。特に、上記式(3)又は(4)で表されるシリコン系消泡剤や、下記式(5)で表されるアルキルフェノールのエチレンオキサイド化合物、下記式(6)で表されるアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物を用いることが泡の発生の抑制、インクの表面張力の調整のしやすさ、及びインク吐出性、にじみが少ない、印字濃度ムラがない等の点で好ましい。

【0072】

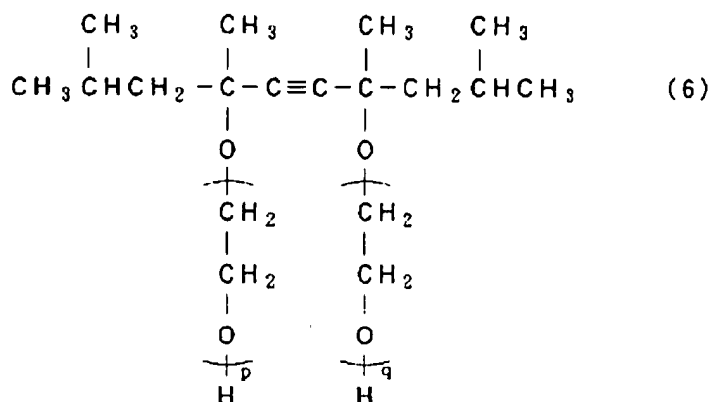
【化11】



(式中、 R_7 は炭素数 $7 \sim 20$ のアルキル基を示し、 s は 1 以上の整数を示す。)

【0073】

【化12】



(式中、p及びqは同一の又は異なる1以上の整数を示す。)

【0074】上記表面張力調整剤の使用に際しては、これらの化合物の一種又は二種以上を用いることができ、本発明の水系インク中に0.005～15重量%配合することが望ましい。該配合量が、0.005%に満たないと、上記特性を発現することができないことがあり、15重量%を超えると、反対にじみや印字濃度ムラ等が発生して印字品質が低下したり、インクの液安定性が低下することがあるので、上記範囲内とすることが望ましい。

【0075】本発明の水系インクの表面張力(20℃)は、25～50 dyne/cmの範囲内であることが好ましい。上記表面張力が25 dyne/cmに満たないとインクのしみ及び印字品質の低下が発生し、又、インクジェットプリンターのプリントヘッドノズルからインク漏れが発生する場合があります。50 dyne/cmを超えるとインク乾燥速度が遅くなりすぎ、また、印字後に紙の上でインクが混色したり、更に、プリントヘッド汚れ等の発生やプリントヘッドノズルのインク供給不良が発生し、それによってインク吐出不良、印字品質の低下が発生する場合があります。上記表面張力は、より好ましくは28～43 dyne/cmである。更に色調がマゼンタ、シアン、イエローの場合には、好ましくは、28～40 dyne/cm、更に好ましくは28～36 dyne/cm、色調がブラックの場合には28～40 dyne/cmがより好ましい。本発明の水系インクの表面張力を上記範囲内とするには、例えば、上記混合色材の濃度を調整したり、ポリマーの濃度や分子量を調整したり、各種界面活性剤等の表面張力調整剤等の添加剤を添加したり、使用する湿潤剤の内、インクの表面張力が25～50 dyne/cmとなる範囲内のものを選択する等の手段を用いればよい。尚、上記表面張力の測定は、協和界面科学(株)製の自動表面張力計(CBVP-Z型)により行われる。

【0076】また、本発明の水系インクの粘度は、20℃において0.5～8 cpsであることが好ましく、更

に好ましくは1～5 cps、更に好ましくは1～3 cpsである。即ち、上記粘度が0.5 cpsに満たないとインクのにじみが顕著になり、又、インクジェットプリンターのプリントヘッドノズルからインク漏れが発生したりするので好ましくない。又、8 cpsを超えると、インクジェット用インクとしての粘度が高くなりすぎ、プリントヘッドへのインク供給が伴わず、吐出不良が発生し、かすれや印字品質の低下の問題が発生するので、上記範囲内とすることが好ましい。本発明の水系インクの粘度を上記範囲内とするためには、例えば、上記混合色材の濃度を調整したり、ポリマーの濃度や分子量を調整したり、各種界面活性剤等や表面張力調整剤等の添加剤を添加したり、使用する湿潤剤の内、インクの粘度が0.5～8 cpsとなる範囲内のものを選択し、その使用量等を調整する等の手段を用いればよい。尚、上記粘度の測定は、(株)東京計器製のE型粘度計(VISC ONIC ELD)又は、(株)ニカトー東京支社製の回転振動式粘度計(ビスコメイト VM-100)により行われる。

【0077】次に、本発明の水系インクの好ましい製造方法について、上記ポリマーとして上記ポリエステル(A)を用いた場合を例にとり説明する。本発明の水系インクは、好ましくは以下に述べるいわゆる転相乳化によって製造される。

【0078】ここで、転相乳化は、上記式(1)で表されるジオール成分(即ち、上記(a)成分)と、多価カルボン酸誘導体(即ち、上記(b)成分)とを共縮重合して得られるポリエステル(A)(酸価が3～100 KOHmg/g)を、上記混合色材と共に溶剤に添加し、中和剤を加えて該ポリエステル(A)中のカルボキシル基をイオン化し、次いで水を加えた後、上記溶剤を留去して水系に転相することからなる。

【0079】先ず、上記ポリエステル(A)を、上記混合色材と共に溶剤に添加する。この場合、該ポリエステル(A)は、該溶剤100重量部に対して、5～50重

量部添加することがサスペンション形成の点から好ましい。上記溶剤としては、特に制限されるものでないが例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン系溶剤及びテトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が挙げられ、これらのうちメチルエチルケトン及びテトラヒドロフランが好ましく用いられる。

【0080】次に、上記ポリエステル(A)と、上記混合色材と、上記溶剤との混合液に中和剤を加える。これにより、該ポリエステル(A)中のカルボキシル基をイオン化する。該中和剤としては、該ポリエステル(A)中のカルボキシル基をイオン化し得るものであれば特に制限無く用いることができる。そのような中和剤としては、例えばアンモニア水、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等の一価の無機塩のアルカリ水溶液、アリルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、トリ-n-オクチルアミン、1-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、n-プロパノールアミン、ブタノールアミン、2-アミノ-4-ペンタノール、2-アミノ-3-ヘキサノール、5-アミノ-4-オクタノール、3-アミノ-3-メチル-2-ブタノール、モノエタノールア

ミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ネオペンタノールアミン、ジグリコールアミン、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、1,6-ジアミノヘキサン、1,9-ジアミノノナン、1,12-ジアミノドデカン、二量体脂肪酸ジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、N-アミノプロピルジピペリジアロパン、ピペラジン等のアミン類等を挙げることができる。特に、上記中和剤として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン及びジメチルエタノールアミンを用いると得られるサスペンションの粒子径がより小粒子径化し且つサスペンションの安定性が一層向上するので好ましい。就中、上記中和剤として水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムを用いると得られるサスペンションの耐熱性も向上するのでより好ましい。上記中和剤の使用量は、少なくとも上記ポリエステル(A)中のカルボキシル基をイオン化できる量であればよい。特に好ましい中和剤の使用量の範囲としては、下記式(i)で計算される値をD(g)としたときに、 $0.8 \times F(g) \sim 1.5 \times F(g)$ を満足する範囲である。

【0081】

【数1】

$$F(g) = \frac{\text{ポリエステル樹脂} \times \text{中和剤の分子量} \times \text{ポリエステル使用量}(g)}{56100} \quad (i)$$

【0082】上記中和剤の添加後、上記混合液に水を加えて転相を起こさせる。これにより、ポリエステル(A)のサスペンションが水相中に生じる。加える水の量は、上記混合液100重量部に対して100~300重量部であることが好ましい。この場合、水に上記式(2)で表される化合物を添加したものを、上記混合液に添加すると、サスペンションの平均粒子径を小さくすることができるので好ましい。また、水に上記式(3)、(4)、(5)又は(6)で表される化合物を添加したものを、上記混合液に添加すると、泡の発生を抑制することができ、更には表面張力を調整することができるので好ましい。上記式(2)で表される化合物の添加量は、上述の通り最終的に得られるインク中に0.01~10重量%となるような量であることが好ましい。一方、上記式(3)又は(4)で表される化合物の添加量は、上述の通り最終的に得られるインク中に0.001~2重量%となるような量であることが好ましい。

【0083】転相が完了した後、系を減圧下に加熱することにより、上記混合液中の上記溶剤を除去すると共に、所定量の水を除去することにより、所望の濃度を有

する、上記混合色材を吸着させたポリエステル(A)のサスペンションを含有する本発明の水系インクが得られる。

【0084】本発明の水系インクの調製に際しては、粗大粒子を除去することが好ましい。例えば、上述のようにして得られたインクをフィルターにより加圧濾過したり或いは遠心分離器で処理して、好ましくは2000nm以上、更に好ましくは1000nm以上、一層好ましくは500nm以上の粒子を除去することにより、目詰まりのないインクが得られる。

【0085】以上、本発明の水系インクの好ましい製造方法を上記ポリエステル(A)を用いた場合を例にとり説明したが、上記方法において上記ポリエステル(A)に代えて、他のポリマーを用いることにより上記混合色材を吸着させたポリマーのサスペンションからなる水系インクが得られる。例えば、上記ポリエステル(A)に代えて、上記ポリエステル(B)又は(C)を用いることにより、上記混合色材を吸着させたポリエステル(B)又は(C)のサスペンションを含有する水系インクが得られる。また、これらのサスペンション及び最終的な水系インクのpHとしては、サスペンションの安定

性を確保する為にpH=5~12、好ましくは5.5~1.0となるように調整することが好ましい。

【0086】本発明の水系インクは、インクジェット記録用インクとして特に有用である。この場合、上記水系インクは、圧電式及び熱ジェット式のインクジェットプリンターの何れにも使用することができ、使用に際しては該水系インクをそのまま用いてもよく、或いは必要に応じて該水系インクに各種添加剤を添加したものをを用いてもよい。また、本発明の水系インクは、その他のインクとしても、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。

【0087】

【実施例】次に、実施例により、本発明の水系インクの有効性を例示する。しかしながら、本発明は、かかる実施例に制限されるものでないことはいうまでもない。

【0088】〔実施例1〕ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1000g、上記式(I)で表されるダイマー酸化合物20重量%及び上記式(II)で表されるダイマー酸化合物20重量%を含有するダイマー酸混合物100g、フマル酸280g、無水トリメリット酸140g、ヒドロキノ1.5gをガラス製2リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管をこれに取りつけた。マントルヒーター中で、窒素気流下にて210℃にて攪拌しつつ反応せしめた。重合度はASTM E28-67に準ずる軟化点より追跡を行い、軟化点が110℃に達した時反応を終了した。得られたポリエステル(以下、このポリエステルを「ポリエステル①」という)は淡黄色の固体であり、DSCによるT_gは65℃であった。また、JIS K 0070に基づく該ポリエステルの酸価は40KOHmg/gであり、数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレン換算)は5100であった。次に、上記ポリエステル①150g、35gのC. I. ソルベント・レッド18と45gのC. I. ソルベント・レッド49とからなる混合色材、トリメリット酸-トリ-2-エチルヘキシル〔花王(株)製、T-08(商品名)〕8g及びテトラヒドロフラン500gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ

〔配合〕

・実施例1で得られた水系インク	60g
・ジエチレングリコール	10g
・グリセリン	2g
・アセチレノールEH	1g
・イオン交換水	27g

【0091】＜色調＞印字は、PPC再生紙〔日本加工製紙(株)社製〕を用いてベタ印字を行い、室内にて24時間自然乾燥させた後、その色調を目視で評価した。＜混合色材導入手量＞混合色材を吸着したサスペンション10gを、トルエン40gを加えて溶解させ、その溶液

内をN₂置換後、攪拌して上記ポリエステル①、上記混合色材及びトリメリット酸-トリ-2-エチルヘキシルをテトラヒドロフランに完全溶解させた。引き続き、ジメチルエタノールアミン10.49g及び水酸化ナトリウム0.86gを加えて上記ポリエステル中のカルボキシル基をイオン化した。更に、花王(株)製デモールN(分散剤;HLB8.51)3gをイオン交換水に溶解させた水溶液960gを滴下して攪拌した後、減圧下で40℃に加熱してテトラヒドロフランを除去し、上記混合色材を吸着したポリエステル①とトリメリット酸-トリ-2-エチルヘキシルとを含むサスペンションの水系インクを得た。該水系インクにおける混合色材を吸着したポリエステル①の平均粒子径及び濃度はそれぞれ22nm及び20重量%であり、トリメリット酸-トリ-2-エチルヘキシルの濃度は0.66重量%であった。

【0089】〔実施例2〕実施例1で用いた混合色剤の代わりに、40gのC. I. ソルベント・イエロー29と40gのC. I. ディスパーズ・イエロー82とからなる混合色材を用い、且つトリメリット酸-トリ-2-エチルヘキシルの代わりにフタル酸-ジ-2-エチルヘキシル〔花王(株)製、ビニサイザー80(商品名)〕を用いる以外は、実施例1と同様の操作により、該混合色材を吸着させたポリエステル①とフタル酸-ジ-2-エチルヘキシルとを含むサスペンションの水系インクを得た。該水系インクにおける混合色材を吸着させたポリエステル①の平均粒子径及び濃度はそれぞれ33nm及び20重量%であり、フタル酸-ジ-2-エチルヘキシルの濃度は0.66重量%であった。

【0090】〔実施例3〕実施例1で得られた水系インクを用いて下記配合で各成分を混合し、得られた分散液を1000nmのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクジェット記録用インクを得た。このインクを用い、市販のキャノン製カラーバブルジェットプリンター(型番BJC-420J)で印字し、色調、混合色材導入手量、印字濃度及び液安定性を下記の方法で評価した。その結果を表1に示す。更に、耐水性、定着性及び耐擦過性を下記の方法で評価したところ、いずれも良好であることが分かった。

の吸光度を測定して、サスペンションに吸着した混合色材の量を求め、その値を混合色材導入手量とした。尚、この混合色材導入手量は、サスペンション作製時の色材/ポリマー量からも計算して求めることも可能である。

＜印字濃度＞印字は、PPC用再生紙〔日本加工製紙

〔株〕社製〕を用いてベタ印字を行い、室内にて24時間自然乾燥させた後、その光学濃度をマクベス濃度計RD918（マクベス社製）で測定した。

＜液安定性＞評価用インクを50℃の恒温室に1ヶ月間入れ、その前後の粒子径分布をコールターカウンターで測定して、液安定性を評価した。

◎：粒子径分布の変化が全くなく、単分散系で平均粒子径が100nm以下

○：粒子径分布の変化が微妙にあるが、単分散系で平均粒子径が100nm以下

△：粒子径分布が変化し、2ピーク以上の分布をもつ多分散系で平均粒子径が200nm以下

×：液底に凝集沈澱物が発生

＜耐水性＞PPC用再生紙〔日本加工製紙（株）社製〕にベタ印字し、1時間以上放置した後、静水中に垂直に10秒間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。室内にて自然乾燥させた後、印字されていない白色部の光学濃度をマクベス濃度計RD918（マクベス社製）で測定し、耐水性を評価した。

＜定着性＞PPC用再生紙〔日本加工製紙（株）社製〕及びインクジェット専用OHPシート（MJOHPS1N Eps on製）にベタ印字し、消しゴム（幅18.5mm）を傾斜度45°で固定し、その上に荷重1kgを載せ、ベタ印字面の上を5往復こすり、その時の印字面の状態を目視で観察し、定着性を評価した。

＜耐擦過性＞普通紙及び市販OHPシートにおいて広く用いられているペーマイト含有OHPシート（ペーマイト系OHPシート）に印字し、得られた印字像を爪でこすったときの、印字像の欠落及び印字像の周囲の汚れを調べ、耐擦過性を評価した。

【0092】〔実施例4〕実施例1で得られた水系インクを実施例2で得られた水系インクに代えた以外は、実施例3と同様にしてインクジェット記録用インクを得た。このインクを用い、実施例3と同様に、色材導入

量、印字濃度及び液安定性を評価した。その結果を表1に示す。尚、耐水性、定着性及び耐擦過性についても上記の方法で評価したところ、何れも良好であることが分かった。

【0093】〔比較例1〕実施例1で用いたポリエステル①の代わりに、下記の方法で合成したポリエステル②を用い、且つ実施例1で用いた混合色材の代わりに色材として70gのC. I. ソルベント・レッド18を用い、更に実施例1で用いたトリメリット酸-トリ-2-エチルヘキシル〔花王（株）製、T-08（商品名）〕を用いない以外は、実施例1と同様の操作を行った。しかしながら、仕込みに用いた色材（油性染料）の大部分は一部のポリエステル②と共に析出沈降してしまった。その為、濾過して沈降物を除去して、色材を吸着させたポリエステル②のサスペンション（平均粒径：40nm）10重量%を含有する水系インクを得た。この水系インクを用い、実施例3と同様にしてインクジェット記録用インクを得、色調、色材導入量、印字濃度及び液安定性を評価した。その結果を表1に示す。

＜ポリエステル②の合成＞温度計及び攪拌機を具備するオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート130重量部、ジメチルイソフタレート56重量部、5ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル6重量部、エチレンジクロール159重量部、トリシクロデカンジメタノール30重量部及びテトラブトキシシタネート0.1重量部を入れ、180～230℃の温度で、120分間加熱してエステル交換反応を行った。その後、反応液の温度を240℃まで上昇させ、反応液にかかる圧力を1～10mmHgとして軟化点が100℃に達した時反応を終了し、ポリエステル②を合成した。得られたポリエステル②は、淡黄白色の固体で、T_gが50℃であった。

【0094】

【表1】

		ポリマー	色材(A)/色材(B) (重量比)	ベンゼンカルボン 酸エステル化合物	混合色材 導 入 量 (%)	印 字 濃 度	色 調	液安 定性
実施例	3	ポリエステル①	7/9	T-08	53	1.51	明るいマゼンタ	◎
	4	ポリエステル①	1/1	ビニサイザー80	53	1.48	明るいイエロー	◎
比較例	1	ポリエステル②	—	無 添 加	8	0.50	うすいレッド	△

注）T-08は、花王（株）製のトリメリット酸-トリ-2-エチルヘキシルである。

ビニサイザー80は、花王（株）製のフタル酸-ジ-2-エチルヘキシルである。

【0095】表1に示す結果から明らかなように、混合色材を吸着させたポリマーのサスペンションを用いて得られた実施例3及び4のインクでは、従来の配合のインク（比較例1）より、印刷物の印字濃度や印字品質、特に色調や明度が向上していることが分かる。また、表1

に結果を示していないが、実施例3及び4のインクでは上述したように、耐水性、定着性及び耐擦過性についての評価も良好な結果を示した。更に、にじみの点についても、実施例3及び4のインクでは問題がなかった。このように、実施例3及び4のインクによれば、印字物の

耐水性、定着性、色調印字濃度及び印字品質等のすべてに優れた印字物が得られることが分かる。

【0096】

【発明の効果】本発明の水系インクによれば、印刷物の耐水性に優れ、印字濃度や印字品質が向上し、特に色調や明度が向上する。また、上記混合色材の吸着を転相乳

化にて行うことにより、該混合色材の吸着を容易に且つ効率的に行うことができ、インクの滲みが一層防止され、耐水性及び定着性が一層向上する。上記水系インクはインクジェット記録用インクとして特に有用であり、また、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 河辺 邦康

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内